



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 08 955 A 1**

⑤ Int. Cl.7:  
**C 07 F 1/02**  
C 25 B 3/06  
H 01 G 9/022  
H 01 M 4/60

⑳ Aktenzeichen: 100 08 955.0  
㉔ Anmeldetag: 25. 2. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 6. 9. 2001

**DE 100 08 955 A 1**

㉑ **Anmelder:**  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉒ **Erfinder:**  
Heider, Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Kühner,  
Andreas, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Schmidt,  
Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Ignatiev,  
Nicolai, Dr., 47058 Duisburg, DE; Sartori, Peter, Prof.  
Dr., 86919 Utting, DE

㉖ **Entgegenhaltungen:**  
DE 196 41 138 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ **Lithiumfluoralkylphosphate und deren Verwendung als Leitsalze**

㉘ Die vorliegende Erfindung betrifft Lithiumfluoralkylphosphate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Leitsalze in Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen.

**DE 100 08 955 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Lithiumfluoralkylphosphate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Leitsalze in Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen.

Die Verbreitung von tragbaren elektronischen Geräten, wie z. B. Laptop- und Palmtop-Computern, Mobiltelefonen, oder Videokameras und damit auch der Bedarf nach leichten und leistungsfähigen Batterien hat in den letzten Jahren weltweit dramatisch zugenommen.

Angesichts dieses sprunghaft gestiegenen Bedarfs nach Batterien und den damit verbundenen ökologischen Problemen kommt der Entwicklung von wiederaufladbaren Batterien mit einer langen Lebensdauer eine stetig wachsende Bedeutung zu.

Seit den frühen neunziger Jahren werden wiederaufladbare Lithiumionenbatterien kommerziell angeboten. Die meisten dieser Lithiumionenbatterien arbeiten mit Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz. Dieses Lithiumsalz stellt jedoch eine extrem hydrolyseempfindliche Verbindung mit einer geringen thermischen Stabilität dar, so daß die entsprechenden Lithiumbatterien aufgrund dieser Eigenschaften des Salzes nur durch sehr aufwendige und somit auch sehr kostenintensive Verfahren hergestellt werden können.

Die Empfindlichkeit dieses Lithiumsalzes mindert zudem die Lebensdauer sowie die Leistung dieser Lithiumbatterien und beeinträchtigt auch deren Einsatz unter extremen Bedingungen, wie z. B. bei hohen Temperaturen.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Lithiumsalze mit verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. So beschreiben die US 4,505,997 und US 9,202,966 die Verwendung von Lithium[bis(trifluormethylsulfonyl)imid]- bzw. Lithium[tris(trifluormethylsulfonyl)methanid]-Salzen als Leitsalze in Batterien. Beide Salze zeigen eine hohe anodische Stabilität und bilden mit organischen Carbonaten Lösungen mit hoher Leitfähigkeit aus.

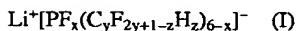
Lithium[bis(trifluormethylsulfonyl)imid] hat jedoch den Nachteil, daß es das Aluminiummetall, das als kathodischer Stromableiter in Lithiumbatterien fungiert, nicht in ausreichendem Maße passiviert.

Lithium[tris(trifluormethylsulfonyl)methanid] dagegen läßt sich nur durch einen sehr hohen Aufwand herstellen und reinigen, so daß die Verwendung dieses Salzes als Leitsalz in Batterien die Produktionskosten für solche Lithiumbatterien stark erhöht.

Die DE 196 41 138 lehrt die Verwendung von Lithiumfluorophosphaten mit vorzugsweise perfluorierten oder teilfluorierten Ethyl- und Isopropylgruppen als Liganden. Die thermische Stabilität und die Hydrolysebeständigkeit dieser Lithiumsalze ist zwar im Vergleich zu Lithiumhexafluorophosphat deutlich erhöht, aber in Anwesenheit geringer Spuren von Wasser hydrolysieren sie schon innerhalb von Tagen, so daß auch bei Verwendung dieser Leitsalze die Leistung und die Lebensdauer der auf diesen Salzen basierenden Batterien vermindert wird.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Leitsalze zur Verfügung zu stellen, die über einen langen Zeitraum keine oder nur geringste Anzeichen einer Hydrolyse zeigen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es auch, die Lebensdauer und die Leistung von Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen zu verlängern bzw. zu verbessern.

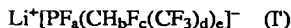
Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch das zur Verfügung stellen von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) gelöst,



40 worin

$$\begin{aligned} 1 &\leq x \leq 5 \\ 3 &\leq y \leq 8 \text{ und} \\ 0 &\leq z \leq 2y + 1 \end{aligned}$$

45 bedeuten und die Liganden  $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$  jeweils gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

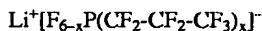


50 in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden  $(\text{CH}_2\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$  gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind.

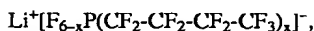
Bevorzugt werden Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I), in denen  $1 \leq x \leq 5$ ,  $3 \leq y \leq 8$  und  $z = 0$

55 ist.

Besonders bevorzugt sind die folgenden Lithiumfluoralkylphosphate gemäß der allgemeinen Formel (I):



60 und

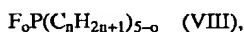
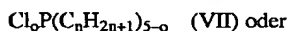
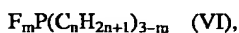


in denen jeweils  $1 \times 3$  bedeutet.

65 Die erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I) können sowohl in reiner Form als auch in Form ihrer Mischungen als Leitsalze in primären und sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate gemeinsam mit weiteren, dem Fachmann bekannten Lithiumsalzen als Leitsalz zu verwenden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate in reiner Form als Leitsalz verwendet, da auf diese Weise eine besonders gute Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Eigenschaften erzielt werden kann.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I), die dadurch gekennzeichnet sind, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



in denen jeweils

$$0 \leq m \leq 2$$

$$3 \leq n \leq 8 \text{ und}$$

$$0 \leq o \leq 4$$

bedeuten, durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation, vorzugsweise durch fraktionierte Destillation aufgetrennt wird und das so erhaltene fluoriierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene erfindungsgemäße Lithiumfluoralkylphosphat der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

Vorzugsweise wird die Elektrolyse bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt von  $-10$  bis  $+10^\circ\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt bei  $-5$  bis  $+5^\circ\text{C}$  durchgeführt, der Druck beträgt vorzugsweise  $0,5$  bis  $3$  bar, besonders bevorzugt  $0,5$  bis  $1,5$  bar und ganz besonders bevorzugt Normaldruck.

Die angelegte Spannung während der Elektrolyse beträgt vorzugsweise  $4$  bis  $6$  V, besonders bevorzugt  $4,5$  bis  $5,5$  V, die Stromdichte beträgt vorzugsweise  $0,2$  bis  $5 \text{ A/dm}^2$ , besonders bevorzugt von  $0,2$  bis  $2 \text{ A/dm}^2$  und ganz besonders bevorzugt von  $0,5$  bis  $1,5 \text{ A/dm}^2$ .

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (V) und (VII) können vor der Elektrolyse in Fluorwasserstoff auch mit anorganischen Fluorierungsmitteln, vorzugsweise mit  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{VF}_5$  oder deren Mischungen umgesetzt werden, so daß ein Austausch der Chloratome durch Fluoratome erfolgt. Die Reaktionsbedingungen, unter denen diese Fluorierungen durchgeführt werden, sind dem Fachmann bekannt.

Die Umsetzung des fluoriierten Alkylphosphorans mit Lithiumfluorid erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von  $-35$  bis  $60^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt bei  $-20$  bis  $+50^\circ\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt bei  $-10$  bis  $25^\circ\text{C}$ .

Als Lösungsmittel werden für die Umsetzung der fluoriierten Alkylphosphorane mit Lithiumfluorid vorzugsweise Carbonate, Nitrile, Ether, Ester, Amide, Sulfone oder deren Gemische eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden als Lösungsmittel solche Lösungsmittel oder deren Gemische eingesetzt, die sich direkt zur Anwendung in einer primären oder sekundären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle eignen, wie beispielsweise Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Methylacetat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-Tetrahydrofuran oder deren Gemische. Die so erhaltenen Elektrolyte eignen sich zum Einsatz in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen und stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die Konzentration der/des erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate(s) in diesen Elektrolyten beträgt vorzugsweise  $0,01$  bis  $3 \text{ mol/l}$ , besonders bevorzugt  $0,01$  bis  $2 \text{ mol/l}$  und ganz besonders bevorzugt  $0,1$  bis  $1,5 \text{ mol/l}$ .

Gegenstand der Erfindung sind auch primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanische Zellen, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Lithiumfluoralkylphosphat der allgemeinen Formel I und ggf. weitere Lithiumsalze und/oder Zusatzstoffe enthalten. Diese weiteren Lithiumsalze und Zusatzstoffe sind dem Fachmann z. B. aus Doron Aurbach, Nonaqueous Electrochemistry, Marc Dekker Inc., New York 1999; D. Linden, Handbook of Batteries, Second Edition, McGraw-Hill Inc., New York 1995 und G. Mamantov und A. I. Popov, Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim 1994 bekannt. Sie werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Die erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate können mit gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit  $m + p = 4$  und

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind,

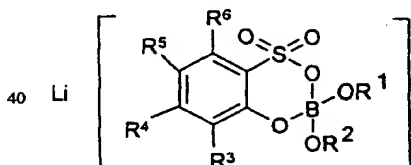
gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

- 5 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,
- 10 haben oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder
- jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder
- 15 Hal substituiert sein kann, haben und Hal F, Cl oder Br und
- A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkolate der allgemeinen Formel
- 20

$Li^+ OR^-$

sind, worin R

- 25 die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder
- 30 die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat und Hal F, Cl, oder Br, und
- A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.
- 35 Auch Lithiumkomplexsalze der Formel



wobei

- 45  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
- 50 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
- oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,
- 55  $R^3$ - $R^6$  können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkyloxy ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

- 60 Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder einbis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_6$ ), Alkoxygruppen ( $C_1$  bis  $C_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden
- 65

- a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,  
b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

# DE 100 08 955 A 1

c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

Kt = N, P, As, Sb, S, Se

A = N, P, P(O), O, S, S(O), SO<sub>2</sub>, As, As(O), Sb, Sb(O)

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein, die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein mit

n = 1-18

m = 3-7

k = 0, 1-6

l = 1 oder 2 im Fall von x = 1 und 1 im Fall x = 0

x = 0, 1

y = 1-4

bedeuten, enthalten: Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel



mit D<sup>+</sup> ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



wobei

Kt, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

E F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

bedeutet, umgesetzt wird.

Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



mit

X H, F, Cl, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>, (SO<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

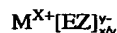
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 0-9 und falls X = H, m ≠ 0

n 1-9

k 0, falls m = 0 und k = 1, falls m = 1-9,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M<sup>X+</sup> ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

BR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, AlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, AsR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, VR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

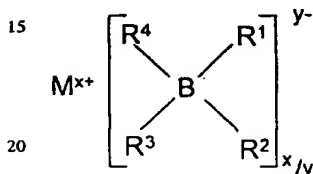
eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

- 5 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

Z OR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, N(SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>), C(SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>)(SO<sub>2</sub>R<sup>8</sup>), OCOR<sup>6</sup>, wobei R<sup>6</sup> bis R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

- 10 eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

- 25 x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunder Alkoxy- oder Carboxyreste (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1 : 1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1.

- 30 Diese Elektrolyte können in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolyisierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.

- 35 Die erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate haben den Vorteil, daß sie über einen sehr langen Zeitraum in Gegenwart von Wasser keinerlei oder fast keine Anzeichen einer hydrolytischen Zersetzung zeigen. Desweiteren weisen sie eine hohe thermische Stabilität auf. Diese Eigenschaften ermöglichen es, Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanische Zellen, die diese Leitsalze enthalten unter extremen Bedingungen einzusetzen, wie z. B. bei hohen Temperaturen, ohne daß deren Lebensdauer und Leistung durch diese Bedingungen beeinträchtigt wird. Desweiteren zeichnen sich die entsprechenden Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen durch eine sehr gute Spannungskonstanz, eine uneingeschränkte Funktionsfähigkeit über viele Lade-Entlade-Zyklen sowie durch geringere Herstellungskosten aus.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Lithiumfluoralkylphosphate in großen Lithium-Ionen Batterien, wie sie z. B. in Elektrostraßenfahrzeugen oder Hybridstraßenfahrzeugen verwendet werden, ist ebenfalls sehr vorteilhaft, da bei einer Beschädigung der Batterien, wie z. B. im Falle eines Unfalls, auch bei Kontakt mit Wasser, beispielsweise durch Luftfeuchtigkeit oder Löschwasser kein toxischer und stark ätzender Fluorwasserstoff gebildet wird.

50

#### Beispiel

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels erläutert. Dieses Beispiel dient lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränkt den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

55

#### Lithium-tris-(nonafluor-n-Butyl)-trifluorophosphat

#### 1. Stufe

60

#### Synthese von Tris-(nonafluor-n-Butyl)-difluorophosphoran

- Zur Synthese von Tris-(nonafluor-n-Butyl)-difluorophosphoran wurde ein zylindrisches Doppelwandgefäß aus Edelstahl mit einem Gesamtvolumen von 1,5 Litern als Elektrolysezelle verwendet. Diese Elektrolysezelle wurde mit einer Nickelkathode und einer Nickelanode versehen, die jeweils eine effektive Kathoden- bzw. Anodenfläche von 15,0 g dm<sup>2</sup> aufwiesen sowie mit einem auf eine Temperatur von -20°C gekühlten Rückflußkühler. Die Temperatur der Elektrolysezelle betrug 0°C.

In der Elektrolysezelle wurden zunächst 1125 g flüssiger Fluorwasserstoff über 100 Stunden vorelektrolysiert. Anschließend wurden insgesamt 268,0 g Tributylphosphin in 34,8 bzw. 43,6%-iger Lösung in Fluorwasserstoff in sieben

# DE 100 08 955 A 1

Teilmengen gemäß der nachfolgenden Tabelle 1 zugegeben.

Tabelle 1

Menge Tributylphosphin [g]	Elektrolysedauer [Ah]	
41,8	0	5
38,0	291,3	
38,0	623,8	
35,1	930,6	
41,8	1430,0	
35,8	1939,0	10
37,5	2414,9	

Die Elektrolysespannung betrug 4,4 bis 5,4 V, die Stromdichte 0,30 bis 0,53 A/dm<sup>2</sup> mit einem Gesamtumsatz von 2918,4 Ah (entsprechend 146,5% der Theorie). Die flüssigen Elektrolyseprodukte sind in Fluorwasserstoff unlöslich und wurden durch Phasenseparierung von dem Fluorwasserstoff abgetrennt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde dann durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck gereinigt und isoliert.

## 2. Stufe

### Synthese von Lithium-tris-(nonafluor-n-Butyl)-trifluorophosphat

In einem Teflon-Gefäß wurde eine Suspension bestehend aus 0,42 g (0,016 mol) Lithiumfluorid in 30 ml eines Gemisches aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im Verhältnis 1 : 1 (Volumen/Volumen) vorgelegt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden bei einer Temperatur von 20 bis 25°C 10,89 g (0,015 mol) Tris(nonafluor-n-Butyl)-difluorophosphoran zu dieser Suspension gegeben. Die so erhaltene Lösung wurde anschließend bis zum Verschwinden der anfänglich vorhandenen Phasengrenze gerührt und überschüssiges Lithiumfluorid wurde abfiltriert. Die so erhaltene Lösung eignet sich direkt zur Verwendung als Elektrolyt in einer Lithiumbatterie.

Ein Teil der so erhaltenen Lösung wurde im Vakuum von dem Lösungsmittelgemisch befreit und das so erhaltene Lithium-tris(nonafluor-n-Butyl)-trifluorophosphat wurde mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie (Bruker, DRX-500) charakterisiert. Die Aufnahme des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums erfolgte bei einer Frequenz von 282 MHz in deuteriertem Acetonitril gegen CCl<sub>3</sub>F als Standard. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie deren Zuordnung sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung	
- 45	d J <sub>P-F</sub> = 1100 Hz	1	P-F(axial)	40
- 81	s	9	CF <sub>3</sub>	
- 83	d J <sub>P-F</sub> = 930 Hz	2	P-F(äquatorial)	45
-112	m	6	CF <sub>2</sub>	
-121	m	6	CF <sub>2</sub>	50
-124	m	6	CF <sub>2</sub>	

### Vergleichsbeispiel 1

Lithium Tris-(pentafluorethyl)-trifluorophosphat wurde gemäß Beispiel 5 der DE 196 41 138 hergestellt.

### Untersuchungen zur Hydrolysestabilität

Die Untersuchungen zur Hydrolysestabilität wurden mittels <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Aufnahme der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren erfolgte bei einer Frequenz von 282 MHz gegen CCl<sub>3</sub>F als Standard. Die Aufnahme der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren erfolgte bei einer Frequenz von 121 MHz gegen 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard.

Hierzu wurden Elektrolytlösungen angesetzt, die als Leitsalz kommerziell erhältliches Lithiumhexafluorophosphat (LiPF<sub>6</sub>) (elektrochemische Qualität), Lithium-tris(nonafluor-n-Butyl)-trifluorophosphat (Li[PF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) gemäß Beispiel 1 oder Lithium Tris-(pentafluorethyl)-trifluorophosphat (Li[PF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) gemäß Vergleichsbeispiel 1 jeweils in einer Lösung aus Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat im Verhältnis 1 : 1 (Volumen/Volumen) in einer Konzentration von jeweils 0,5 [mol/kg] enthielten.

Zur Bestimmung der Hydrolyseneigung der jeweiligen Lithiumverbindung wurde die jeweilige Elektrolytlösung mit 2000 ppm Wasser versetzt und in die Innenkapillare eines zweiwandigen NMR-Röhrchens gegeben. Zwischen die Außenwand des NMR-Röhrchens und der Innenkapillare (Abstand ca. 1 µm) wurde jeweils eine geringe Menge eines deuterierten Lösungsmittels und jeweils eine geringe Menge des oben genannten Standards gegeben. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse wurde dann durch das Auftreten weiterer, zu den Hydrolyseprodukten der jeweiligen Lithiumverbindung gehörenden Signale in den jeweiligen  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren verfolgt.

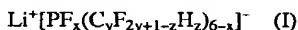
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben:

Tabelle 3

Leitsalz	Hydrolyseverhalten
$\text{LiPF}_6$	Sehr schnelle Hydrolyse, weitere NMR-Signale von Hydrolyseprodukten sind sofort zu beobachten.
$\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$	Langsame Hydrolyse, nach 10 Tagen sind weitere NMR-Signale von Hydrolyseprodukten zu beobachten.
$\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3)_3]$	Nach 4 Monaten sind keine Anzeichen für eine hydrolytische Zersetzung der Verbindung zu beobachten.

## Patentansprüche

1. Lithiumfluoralkylphosphate der allgemeinen Formel (I),



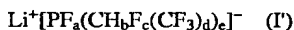
worin

$$1 \leq x \leq 5$$

$$3 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

bedeuten und die Liganden  $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$  gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I'),



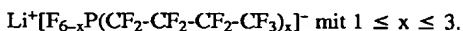
in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden  $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$  gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind.

2. Lithiumfluoralkylphosphate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $1 \leq x \leq 5$ ,  $3 \leq y \leq 8$  und  $z = 0$  ist.

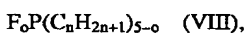
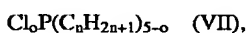
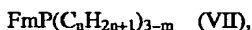
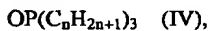
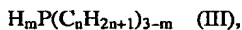
3. Lithiumfluoralkylphosphate gemäß Anspruch 1 oder 2:



und



4. Lithiumfluoralkylphosphate gemäß der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, erhältlich durch Fluorierung wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel



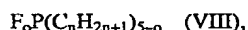
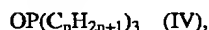
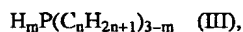
in denen jeweils

$$0 \leq m \leq 2, 3 \leq n \leq 8 \text{ und } 0 \leq o \leq 4 \text{ bedeutet,}$$



durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff, Auftrennung des so erhaltenen Gemisches der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation, und Umsetzung des so erhaltenen fluorierten Alkylphosphorans in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid, und Reinigung und Isolierung des so erhaltenen Salzes der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden.

5. Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



in denen jeweils

$0 \leq m \leq 2$ ,  $3 \leq n \leq 8$  und  $0 \leq o \leq 4$  bedeutet,

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz der allgemeinen Formel (I) nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt von  $-10$  bis  $+10^\circ\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt bei  $-5$  bis  $+5^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einem Druck von  $0,5$  bis  $3$  bar, besonders bevorzugt von  $0,5$  bis  $1,5$  bar und ganz besonders bevorzugt unter Normaldruck durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Spannung von  $4$  bis  $6$  V, vorzugsweise bei  $4,5$  bis  $5,5$  Volt durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Stromdichte von  $0,2$  bis  $5$  A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise von  $0,2$  bis  $2$  A/dm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt bei  $0,5$  bis  $1,5$  A/dm<sup>2</sup> durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (V) und/oder (VII) vor der Elektrolyse in Fluorwasserstoff mit anorganischen Fluorierungsmitteln, vorzugsweise mit SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, MoF<sub>5</sub>, VF<sub>5</sub> oder Mischungen aus diesen Fluorierungsmitteln umgesetzt werden.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Lithiumfluorid bei einer Temperatur von  $-35$  bis  $+60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-20$  bis  $+50^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt bei  $-10$  bis  $25^\circ\text{C}$  erfolgt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die fluorierten Alkylphosphorane in Nitrilen, Ethern, Estern, Amiden, Sulfonen oder Gemischen aus diesen Lösungsmitteln mit Lithiumfluorid umgesetzt werden.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die fluorierten Alkylphosphorane in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umgesetzt werden, das direkt zur Anwendung in einer primären oder sekundären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle geeignet ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Methylacetat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-Tetrahydrofuran oder deren Mischungen eingesetzt werden.

15. Lithiumfluoralkylphosphate erhältlich durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 14.

16. Verwendung wenigstens eines Lithiumfluoralkylphosphats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 15 als Leitsalz in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen, ggf. auch in Kombination mit weiteren Salzen.

17. Elektrolyte für primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanische Zellen enthaltend wenigstens ein Lithiumfluoralkylphosphat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 15.

18. Elektrolyte gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des/der Lithiumfluoralkylphosphate(s) in dem Elektrolyten  $0,01$  bis  $3$  mol/l, vorzugsweise  $0,01$  bis  $2$  mol/l, besonders bevorzugt  $0,1$  bis  $1,5$  mol/l beträgt.